

Tudományos Diákköri Dolgozat

Földvári Dominic

**Az UHF egyenletek megoldása geminál alapú
kezdőpályákkal**

Témavezető:

Szabados Ágnes (egyetemi docens) és
Surján Péter (egyetemi tanár)

ELTE TTK, Kémiai Intézet,
Elméleti Kémiai Laboratórium



Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Budapest, 2016

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	3
2	Geminál hullámfüggvények és tulajdonságaik	7
2.1	Geminál elmélet és az elektron-korreláció	7
2.2	Erős ortogonalitás és az APSG hullámfüggvény	8
2.3	Naturális pályák	10
2.4	Geminálok optimálása	11
2.4.1	A geminálok másodkvantált leírása és az APSG energia	11
2.4.2	Lokális Schrödinger-egyenlet	13
3	Az UHF és az APSG hullámfüggvény hasonlósága	15
3.1	A párosítási tétel	15
3.2	UHF naturális pályák	19
3.3	Az UHF hullámfüggvény alakja párosított pályák felhasználásával	21
4	Konkrét számolások egyes molekulákra	25
4.1	UHF megoldás keresése a F_2 molekula esetében	25
4.2	Li_2 dimer	27
4.3	A H_4 molekula	27
4.3.1	Két ekvivalens geminál esete	28
4.3.2	Különböző energiájú UHF minimumok	34
5	Összefoglaló	37

1. Fejezet

Bevezetés

A kvantummechanika kidolgozása óta tudjuk, hogy elméletileg minden kémiához vagy biológiához köthető probléma egyszerűen visszavezethető a vizsgált rendszer Schrödinger-egyenletének megoldására. Ehhez kapcsolódik Dirac híres kijelentése is.

P.A.M. Dirac, "Quantum Mechanics of Many-Electron Systems", Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Vol. CXXIII (123), April 1929, pp 714:

"The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these equations leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation."

Ebben felhívja a figyelmet a közelítő módszerek kifejlesztésének szükségességére, hiszen a Schrödinger-egyenlet egzakt megoldása egy-két esetet eltekintve lehetetlen feladatnak bizonyul. Az elméleti kémikusok egy része a mai napig azon dolgozik, hogy az egyes kémiai rendszerek tulajdonságait a lehető legpontosabban tudjuk számításokkal megbecsülni.

A Schrödinger-egyenlet általános alakja,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

ahol a \hat{H} a mindenkori Hamilton-operátor, Ψ a rendszer hullámfüggvénye, E pedig az energia. Ennek az egyenletnek a kémiai alkalmazásához további egyszerűsítésekre van szükség. Azt mondhatjuk, hogy a kémián belül első közelítésben a Born-Oppenheimer szeparáció utáni nem relativisztikus Schrödinger-egyenletet próbálunk közelítő megoldásokat találni. Ekkor egy elektronokból és pozitív töltésű magokból álló rendszer Hamilton-operátora atomi egységekben:

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2)$$

Ahol az első tag az összes N elektron kinetikus energiáját, a második az elektron-elektron taszítást, a harmadik az elektron-mag kölcsönhatást, az utolsó tag pedig

a mag-mag taszitást írja le, M darab pozitív töltésű mag esetében. Ugyanakkor, ha a sajátértékproblémát számítógéppel kezelhetővé szeretnénk tenni, további megfontolásokra van szükség. Ha bázisfüggvényeket vezetünk be, akkor az absztrakt Hilbert-tér függvényeiből számokkal ábrázolt vektorok, az ezekre ható operátorokból pedig mátrixok keletkeznek. Ezzel a lépéssel a kvantumkémia programozhatóvá válik.

Az elektronokkal, azok eloszlásának leírásával foglalkozó elméletek nagy részének a Hartree-Fock (HF) módszer szolgál alapjául. A HF módszer a független elektron modell segítségével próbálja meg közelíteni a hullámfüggvényt a Pauli-elvet kielégítve, majd a kvantummechanikában megszokott módon vett energia várható értéket variálja az egyelektron hullámfüggvények, spinpályák szerint.

A determináns alakú, N darab elektron térbeli és spin koordinátájától függő hullámfüggvény Ψ^{HF} , és az energia várhatóértékének a képlete:

$$\Psi^{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \phi_3(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \phi_3(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \phi_1(3) & \phi_2(3) & \phi_3(3) & \dots & \phi_N(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \phi_3(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3)$$

$$E = \frac{\langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi^{\text{HF}} \rangle}{\langle \Psi^{\text{HF}} | \Psi^{\text{HF}} \rangle} \quad (4)$$

$$\delta E = 0 .$$

Itt ϕ_i jelöli az i -edik spinpályát, azaz a variáció után kapott sajátérték egyenlet (ld. alább) N darab legkisebb sajátértékhez tartozó megoldásának valamelyikét. A \hat{H} a (2) kifejezés szerinti Hamilton-operátor. Egy általános eset, amikor nem tételezzük fel, hogy a pályák kétszeresen betöltöttek, ezt nevezzük Unrestricted Hartree-Fock módszernek (UHF). Ekkor a variáció után kapott sajátérték egyenletek különböznek alfa és béta spinpályákra. Pontosabban az abban szereplő operátor alakja különbözik a két esetben:

$$\hat{F}^\alpha = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N_\alpha} [\hat{J}_j^\alpha - \hat{K}_j^\alpha] + \sum_{j=1}^{N_\beta} \hat{J}_j^\beta \quad (5)$$

$$\hat{F}^\beta = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N_\beta} [\hat{J}_j^\beta - \hat{K}_j^\beta] + \sum_{j=1}^{N_\alpha} \hat{J}_j^\alpha,$$

ahol \hat{F}^σ az alfa vagy a béta spinpályák generáló operátora (Fock-operátor). A \hat{h} tag az elektron kinetikus energiáját, és az összes pozitív töltés által kifejtett Coulomb-

kölcsönhatást írja le. A \hat{J} és \hat{K} pedig kételektron operátorok,

$$\begin{aligned}\hat{J}_j^\alpha|\phi_i^\alpha(1)\rangle &= \int \phi_j^\alpha(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_j^\alpha(2)dr_2|\phi_i^\alpha(1)\rangle \\ \hat{J}_j^\alpha|\phi_i^\beta(1)\rangle &= \int \phi_j^\alpha(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_j^\alpha(2)dr_2|\phi_i^\beta(1)\rangle \\ \hat{K}_j^\alpha|\phi_i^\alpha(1)\rangle &= \int \phi_j^\alpha(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_i^\alpha(2)dr_2|\phi_j^\alpha(1)\rangle\end{aligned}\quad (6)$$

amik az elektron-elektron taszításhoz adnak hozzájárulást. Viszont maguk a hullámfüggvények szerepelnek benne, ebből következik, hogy a módszer iteratív, és így szükséges egy kezdőérték megadása minden pálya esetében.

A HF módszer egy speciális esete a Restricted Hartree-Fock (RHF), amikor a variáció során megköveteljük, hogy az alfa és béta spinpályákhoz páronként ugyanaz a térbeli rész tartozzon. A potenciális energia felületen egyetlen geometriai paramétert változtatva az RHF és UHF görbék egybeesnek egészen addig, amíg egy alacsonyabb energiájú megoldás meg nem jelenik a variáció megszorításának következményeként. Azt a pontot, ahol megjelenik az alacsonyabb UHF energia triplet-instabilitási pontnak nevezzük.

Az iteráció során az alacsonyabb energiájú UHF megoldást bizonyos esetekben könnyű megtalálni, ilyen például amikor a molekula atomjai teljesen szét vannak húzva, akkor ugyanis az alfa-béta páronkénti teljes térbeli átfedés nullára csökken. Van azonban úgy, hogy egy UHF futás az RHF megoldásba konvergál annak ellenére, hogy létezik egy alacsonyabb energiájú állapot is. Tipikusan ilyen az instabilitási ponthoz közel eső molekuláris geometria amikor az UHF konvergencia jól megválasztott kezdőértékek megadását követeli. A kezdőpályák RHF esetében egyszerűen generálhatók például az egyelektron operátor (\hat{h}_i) mátrixának diagonalizációjával, vagy félempirikus módszerek (pl.: Hückel-elmélet) segítségével. UHF esetében ez már nem ilyen egyértelmű.

Az UHF megoldások kereséséhez általánosságban használható algoritmusról számolt be [1] Tóth és Pulay nemrég elkészült munkájukban. Az energiát és a pályákat először RHF módszerrel számolják. Az energia várható értékét ezután olyan hullámfüggvénnyel írják fel, amelyek változóként tartalmazzák az RHF-ből UHF-be vivő betöltött-virtuális forgatásokat. Csak egy RHF betöltött(ϕ) és RHF virtuális pályát(χ) tekintve:

$$\begin{aligned}\phi^\alpha &= \cos(\gamma)\phi + \sin(\gamma)\chi \\ \phi^\beta &= \cos(\gamma)\phi - \sin(\gamma)\chi\end{aligned}\quad (7)$$

A várható értéket Taylor-sorba fejtvé, a második derivált mátrix sajátvektorai mentén történő forgatással kaphatók meg az alacsonyabb energiájú UHF állapothoz tartozó spinpályák, amennyiben a Hesse-mátrix adott sajátvektorához tartozó sajátérték negatív. Tóth és Pulay munkája külön figyelmet szentel annak az esetnek, amikor több negatív sajátértéke van a Hesse-mátrixnak, és receptszerű eljárást javasol az ilyen (tipikusan konvergencia problémával járó) helyzetre.

A továbbiakban az UHF megoldások keresésének egy alternatív módját vizsgáljuk, ami az UHF és a geminál hullámfüggvények közötti hasonlóságon alapul. Egy geminálból felépített hullámfüggvény alatt kételektron függvények antiszimmetrizált szorzatát értjük. Geminál számolás eredményéből kiindulva a fentebb említett UHF kezdő spinpályákra kaphatunk egy értéket, amiből az alacsonyabb energiájú állapotba konvergálhat a futásunk. A dolgozatban először a geminálokkal felépített hullámfüggvény tulajdonságai lesznek tárgyalva, majd a következő részben ezeket felhasználva próbálunk UHF kezdőpályák gyártására alkalmas eljárást alkotni. Végül egyes molekulák esetében konkrét számolási példákkal próbáljuk módszerünk alkalmazhatóságát vizsgálni.

2. Fejezet

Geminál hullámfüggvények és tulajdonságaik

2.1 Geminál elmélet és az elektron-korreláció

A bevezetésben említett Hartree-Fock módszerek szorzat, pontosabban determináns alakú hullámfüggvénnyel dolgoznak. Ez egy végtelenül egyszerű közelítése a teljes hullámfüggvénynek, ugyanis nem közvetlenül kölcsönható rendszerekként tekint az elektronokat, hanem a (5) egyenlet alapján minden elektron ugyanazzal az átlagolt elektromos mezővel hat kölcsön. Így fordulhat elő, hogy két elektron megtalálási valószínűsége ugyanabban a térbeli pontban nem feltétlenül nulla, mint ahogy azt a köztük fellépő taszító erő diktálná. Egy adott, több elektronos rendszer korrelációs energiája alatt az egzakt és a Hartree-Fock módszerrel kapott energia különbségét értjük. Bár legtöbb esetben nem tudjuk pontosan mi az egzakt energiája a rendszernek, mégis ha a HF energiához képest alacsonyabb energiát kapunk egy, a HF közelítésen túllépő módszerrel, akkor az a korrelációs energiához hozzájárult. Az ún. elektron-korreláció számításba vétele az elméleti kémia egyik kiemelt fontosságú területének tekinthető. A több évtized alatt kidolgozott elméletek száma igen jelentős, a legismertebbek talán a perturbáció-számítás és a CI (Configuration Interaction) vagy Coupled-Cluster módszerek. Azonban kevés azon elméletek száma, melyek megfelelnek pár alapvető követelmény mindegyikének. A perturbáció-számítás például nem variációs módszer, így az egyes rendekben kapott energia nem mindig felső korlátja az egzakt energia értéknek. A csonkított CI módszerek pedig nem méretkonzisztensek. A geminál alapú módszerek azonban mindkét fentebb említett kritériumnak megfelelnek.

A geminálok, mint kételektronos hullámfüggvények a korrelációhoz is kételektronos egységekben járulnak hozzá. Habár elsőként 1950 körül kezdtek el kételektronos hullámfüggvényekkel foglalkozni [2], az elvárás a geminál elméletekkel szemben kezdetben a korrelációs energiához való nagymértékű hozzájárulás volt, ami nem igazán teljesült, így hamar felhagytak alkalmazásával. Az utóbbi évtizedekben azonban igencsak megnőtt a geminál elméletek kémiai alkalmazása, köszönhetően részben annak, hogy kvalitatív megfontolásokra hagyatkozva a geminálok általában lokalizáltak tekinthetők. Ha a geminál térbeli alakja optimált (ld. később), és lokalizálttá vált, akkor érthető, hogy a két elektron korrelációjának

köszönhetően az energia ilyenkor a legmélyebb. [2] Az anyagok, molekulák tulajdonságainak értelmezésekor is sokszor lokalizált elektronpárokban gondolkodunk. A határszerkezetek felírását, a molekulák alakját meghatározó vegyértékelektronpár taszítási elméletet, vagy a szerves kémiában fontos szerepet betöltő nukleofil-elektrofil reakciókat mind lokalizált elektronpárokkal tudjuk értelmezni.

Egy geminál legegyszerűbben a hidrogén molekula vegyértékhélyi-kötés (valence bond, VB) elmélettel felírt hullámfüggvényeként képzelhető el. A szinglet hullámfüggvény felírható az A és B hidrogén atomon centrált χ atompályák segítségével:

$${}^1\Psi^{\text{VB}} = c_{\text{kov}}[\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2)]\vartheta^1 + [c_{11}\chi_A(1)\chi_A(2) + c_{22}\chi_B(1)\chi_B(2)]\vartheta^1. \quad (1)$$

Ahol ϑ^1 a szinglet spinfüggvényt jelöli. Az egyenletben a második tag felel meg tulajdonképpen az ionos határszerkezetnek. Most összehasonlításuképpen vizsgáljuk meg a H_2 molekula RHF elmélettel felírt hullámfüggvényét is. Az egyetlen, kétszeresen betöltött molekulapálya:

$$\phi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$$

Ahol azonban szimmetria okokból kifolyólag: $c_A = c_B$. A szinglet hullámfüggvény:

$${}^1\Psi = \phi(1)\phi(2)\vartheta^1(\sigma_1, \sigma_2)$$

Atomi pályákra átírva:

$${}^1\Psi^{\text{MO}} = c_{AC}c_B\chi_A(1)\chi_B(2) + c_{AC}c_B\chi_A(2)\chi_B(1) + c_A^2\chi_A(1)\chi_A(2) + c_B^2\chi_B(1)\chi_B(2). \quad (2)$$

Amit észre lehet venni a (1) és (2) egyenletek összehasonlításakor, az az, hogy (1)-ben az ionos és a kovalens rész hozzájárulása külön variálható paraméter, az MO hullámfüggvényben ez a szabadsági fok azonban nincs meg. A potenciális energia felületen, közel a disszociációhoz az RHF hullámfüggvény rendszerint rossz közelítést ad. A disszociációs limeszhez közel a H_2 molekula hullámfüggvényében az ionos tag hozzájárulásának 0-ra kellene csökkenni, ezt a (2) egyenlet alapján az RHF elmélet nem tudja biztosítani, ekkor ugyanis a teljes hullámfüggvény eltűnne.

2.2 Erős ortogonalitás és az APSG hullámfüggvény

Egy kételektronos szinglet geminál hullámfüggvény felírható tetszőleges ortonormált bázison (χ), mint

$$\psi(r_1, r_2) = \sum_{i,j} C_{ij}\chi_i(1)\chi_j(2)\vartheta^1(\sigma_1, \sigma_2). \quad (3)$$

Itt a bázisfüggvények után zárójelben csak az első illetve második elektron térbeli koordinátái szerepelnek, mint változók. A spinkoordinátától függő tagok össze vannak gyűjtve a ϑ^1 kifejezésben, ami a szinglet spinfüggvény.

$$\vartheta^1(\sigma_1, \sigma_2) = -\vartheta^1(\sigma_2, \sigma_1) \quad (4)$$

A $\psi(1, 2) = -\psi(2, 1)$ feltétele tehát, hogy

$$C_{ij} = C_{ji}. \quad (5)$$

Azaz a koefficiens mátrix szimmetrikusnak tekinthető. Egy triplet geminál hullámfüggvény pedig,

$$\psi(r_1, r_2) = \sum_{i,j} C_{ij} \chi_i(1) \chi_j(2) \vartheta^3(\sigma_1, \sigma_2). \quad (6)$$

ahol most ϑ^3 a triplet spinfüggvény, és

$$\vartheta^3(\sigma_1, \sigma_2) = \vartheta^3(\sigma_2, \sigma_1)$$

$$C_{ij} = -C_{ji}.$$

A számolások lényegesen egyszerűbbé válnak, ha a különböző geminálok a bázisfüggvények diszjunkt alterein vannak kifejtve. Az $i \neq j$ esetben:

$$\begin{aligned} \int \psi_i(r_1, r_2) \psi_j(r_1, r_2) dr_2 &= \sum_{mnl} C_{mn}^i C_{ln}^j \chi_m(1) \chi_l(1) \langle \chi_n(2) | \chi_s(2) \rangle \\ &= \int \vartheta^1(\sigma_1, \sigma_2) \vartheta^1(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma_2 = \\ &= \sum_{ml} \left[\sum_n C_{mn}^i C_{ln}^j \right] \chi_m(1) \chi_l(1) \frac{(\alpha(\sigma_1) + \beta(\sigma_1))}{2}. \end{aligned}$$

Ahol felhasználtuk a pályák ortonormalitását:

$$\langle \chi_n | \chi_s \rangle = \delta_{ns}.$$

Mivel az n -re való szummázás nem érinti a bázisfüggvényeket a szögletes zárójelben lévő tagot külön is kiértékelhetjük, ami pedig minden m -re és l -re:

$$\sum_n C_{mn}^i C_{ln}^j = 0. \quad (7)$$

A (7) egyenlet pontosan az egyes geminálok diszjunkt altereken való kifejtésének a következménye, hiszen az n -edik bázisfüggvény nem szerepelhet az i -edik és j -edik geminálban is egyszerre, ha azok különbözők. A fentiek alapján, ha a geminálok diszjunkt altereken vannak kifejtve, akkor

$$\int \psi_i(r_1, r_2) \psi_j(r_1, r_2) dr_2 = 0 \quad (8)$$

teljesül. Ha a (8) egyenlet fennáll, akkor azt mondjuk, hogy a ψ_i és ψ_j geminálok erősen ortogonálisak. Megmutatható, hogy (8)-ból következik a geminálok diszjunkt altereken való kifejtése, ez az ún. Arai-tétel [2]. A mindkét koordináta szerinti integrál pedig minden ortonormált geminál esetén:

$$\int \psi_i(r_1, r_2) \psi_j(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \delta_{ij}. \quad (9)$$

Erősen ortogonális szinglet geminálók antiszimetrizált szorzata az ún. APSG (Antisymmetrized Product of Strongly Orthogonal geminals) hullámfüggvény, ami bármely elektron cserére teljesíti a Pauli-elvet, hiszen a geminálon belüli antiszimmetria biztosítva van (4) és (5) egyenletek szerint.

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, N) = \hat{A} [\psi_1(r_1, r_2)\psi_2(r_3, r_4)\dots\psi_{\frac{N}{2}}(r_{N-1}, r_N)] \quad (10)$$

2.3 Naturális pályák

Mivel a szinglet geminál koefficiens mátrix (\mathbf{C}) szimmetrikus, diagonalizálható a sajátvektorainak bázisán. Ha a sajátvektorokat oszloponként gyűjtjük össze az \mathbf{U} mátrixban, a sajátértékeket pedig egy diagonális mátrixba rendezzük, a sajátértékegyenlet a következő lesz:

$$\begin{aligned} \mathbf{C}\mathbf{U} &= \mathbf{U}\lambda^{\mathbf{d}}, \\ \mathbf{C} &= \mathbf{U}\lambda^{\mathbf{d}}\mathbf{U}^\dagger. \end{aligned} \quad (11)$$

Ebből fakadóan a (11) egyenlet eredményét behelyettesítve a (3) kifejezésbe:

$$\begin{aligned} \psi(r_1, r_2) &= \sum_{i,j,k} U_{ik}\lambda_k U_{jk}\chi_i(1)\chi_j(2)\vartheta^1(\sigma_1, \sigma_2) \\ &= \sum_k \lambda_k \underbrace{\sum_i U_{ik}\chi_i(1)}_{\varphi_k(1)} \underbrace{\sum_j U_{jk}\chi_j(2)}_{\varphi_k(2)} \vartheta^1(\sigma_1, \sigma_2). \end{aligned}$$

Tehát azt kaptuk, hogy a diszjunkt altereken sorbafejtett geminálók mindig felírhatók egy olyan bázison, ahol a koefficiens mátrix diagonális. Ez az új bázis ugyanazt az alteret feszíti ki, mint az eredeti. Ezt mindegyik geminál esetében megtehetjük, tehát bármely szinglet geminál felírható, mint

$$\psi_i(r_1, r_2) = \sum_{k \in i} \lambda_k \varphi_k(1)\varphi_k(2)\vartheta^1(\sigma_1, \sigma_2). \quad (12)$$

A φ_i pályákat naturális pályáknak nevezzük, ugyanis ezek bázisán a sűrűségmátrix diagonális. Ennek bizonyításához a (12) egyenlet szerinti geminálból építjük fel a redukált egydimenziós sűrűségoperátort.

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= 2 \int \psi(1, 2)\psi(1, 2) \, d_2 \, d\sigma_1 \, d\sigma_2 \\ \hat{\rho} &= 2 \sum_k \lambda_k^2 |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k| \end{aligned} \quad (13)$$

Látható, hogy csak akkor kapunk nem nulla értéket, ha az operátor diagonális mátrixelemét vesszük a φ_k -k bázisán. Az első koordináta szerint is integrálva a (9) egyenletben bevezetett normálás miatt,

$$\sum_k \lambda_k^2 = 1 \quad (14)$$

tehát a sűrűségmátrix diagonális elemeinek összege egyenlő a geminálon lévő elektronok számával, ami minden esetben kettő.

$$\text{Tr}(\rho) = 2 \quad (15)$$

Megjegyezendő, ha az egész betöltött téren értelmezett sűrűségoperátort írjuk fel, és mátrixának számításakor az összes $(N/2)$ szinglet geminál naturális pályáját felhasználjuk, akkor ugyancsak diagonális mátrixot kapunk. Ekkor a sűrűségoperátor olyan alakban írható, hogy

$$\hat{\rho} = 2 \sum_j \sum_{k \in j} \lambda_k^2 |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k|. \quad (16)$$

Ahol az első összegzés a geminálokra fut végig, a második pedig az adott geminált felepítő naturális pályákra. A diagonális elemek összege ebben az esetben egyenlő a teljes elektronszámmal.

2.4 Geminálok optimálása

A korábbiakban nem ejtettünk szót arról, hogy pl. a (3) egyenletben melyek a \mathbf{C} koefficiens mátrix elemei, és milyen bázison fejtjük a geminálok sorba. Az Arai-tétel szerint az erős ortogonalitás csak akkor teljesíthető, ha a különböző geminálok kölcsönösen kizáró altereken vannak kifejtve. Ugyanakkor az egyedi, legalacsonyabb energiát adó APSG hullámfüggvényt felépítő geminálok alterei optimálандók. Megjegyezendő, hogy az Arai-altereken belül a pályák szabad rotációjának következményeként egyszerű minden geminál esetében a naturális pályákat tekinteni egyedinek. Röviden, gradiens módszert alkalmazva az energiát, mint pályaforgatások függvényét variáljuk amíg tetszőlegesen kis variációra az már nem változik tovább. Később világos lesz, hogy a problémának ezzel a részével nem kell foglalkoznunk.

Az egyedi APSG hullámfüggvény megszerkesztéséhez még mindig van egy változtatható paraméterünk, az egyes geminálokhoz tartozó koefficiens mátrix elemei. UHF kezdőpályák generálásához ez a lépés lesz a kulcs, ezért ezt a következőkben részletesen tárgyaljuk. Először azonban vezessük be a geminálok másodkvantált formalizmusát a képletek levezetésének egyszerűsítése végett [3].

2.4.1 A geminálok másodkvantált leírása és az APSG energia

Egy geminál keltő operátor felírható, mint:

$$\psi_i^+ = \sum_{j < k \in i} C_{jk}^i \chi_j^+ \chi_k^+. \quad (17)$$

Most χ^+ -k legyenek a χ spinpályákon keltő operátorok a Longuet-Higgins jelölést alkalmazva. Ekkor a megfelelő eltűntető operátorok χ^- -ként írhatóak fel. Ilyenkor

a teljes hullámfüggvény az alábbi alakot veszi fel:

$$\Psi^{\text{APSG}} = \prod_{i=1}^{\frac{N}{2}} \psi_i^+ |vac\rangle. \quad (18)$$

Szükségünk van még a Hamilton-operátor másodkvantált alakjára is:

$$\hat{H} = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} \chi_\mu^+ \chi_\nu^- + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma] \chi_\mu^+ \chi_\nu^+ \chi_\sigma^- \chi_\lambda^-. \quad (19)$$

Itt $h_{\mu\nu}$ a szokásos egyelektron integrált, míg $[\mu\nu|\lambda\sigma]$ a kételektron integrált jelöli az [12|12] Dirac-féle konvenciót használva. Az energia, mint várható érték felírásához ki kell értékelni a következő kifejezéseket.

$$\langle \Psi^{\text{APSG}} | \chi_\mu^+ \chi_\nu^- | \Psi^{\text{APSG}} \rangle = \langle vac | \prod_{i=1}^{\frac{N}{2}} \psi_i^- \chi_\mu^+ \chi_\nu^- \prod_{j=1}^{\frac{N}{2}} \psi_j^+ | vac \rangle. \quad (20)$$

Itt, ha a hullámfüggvény erősen ortogonális geminálokból épül fel, a μ és ν index ugyanahhoz a geminálhoz kell, hogy tartozzon. Továbbá ha $\mu, \nu \in i$, akkor bevezethető egy új vákuum állapot:

$$|vac^*\rangle = \prod_{j \neq i}^{\frac{N}{2}-1} \psi_j |vac\rangle. \quad (21)$$

Ekkor a (20) egyenlet a következőképp írható fel:

$$\langle \Psi^{\text{APSG}} | \chi_\mu^+ \chi_\nu^- | \Psi^{\text{APSG}} \rangle = \sum_{j < k \in i} \sum_{l < m \in i} C_{jk} C_{lm} \langle vac^* | \chi_j^- \chi_k^- \chi_\mu^+ \chi_\nu^- \chi_m^+ \chi_l^+ | vac^* \rangle. \quad (22)$$

Látható, hogy a μ indexhez tartozó keltő operátor a tőle balra lévő eltüntető operátorok valamelyikével fog összeesni, a ν indexhez tartozó pedig valamelyik, tőle jobb oldalra lévővel. A kapott tagok előjelei pedig a Wick-tétel szerint határozhatóak meg. Ha a szummákban mindkét indexet engedjük szabadon futni, akkor a braketen belüli kifejezés kiértékelése után a következőt kapjuk.

$$\langle \Psi^{\text{APSG}} | \chi_\mu^+ \chi_\nu^- | \Psi^{\text{APSG}} \rangle = \frac{1}{4} \sum_{jklm \in i} C_{jk} C_{lm} \quad (23)$$

$$[\delta_{k\mu} \delta_{m\nu} \delta_{jl} - \delta_{j\mu} \delta_{m\nu} \delta_{kl} - \delta_{k\mu} \delta_{l\nu} \delta_{jm} + \delta_{j\mu} \delta_{l\nu} \delta_{km}]. \quad (24)$$

A koefficiens mátrix antiszimmetrikus, így a mínusz tagok előjelét indexcserével megváltoztatva, a megmaradt szummázó indexeket egybeejtve $\mu, \nu \in i$ esetén:

$$\langle \Psi^{\text{APSG}} | \chi_\mu^+ \chi_\nu^- | \Psi^{\text{APSG}} \rangle = \sum_j C_{\mu j}^i C_{\nu j}^i = P_{\mu\nu}^i. \quad (25)$$

Ahol az egyenlet jobb oldalán szereplő tag a \mathbf{P} sűrűségmátrix másodkvantált definíciója. Most az előzőkhöz hasonlóan értékeljük ki a Hamilton-operátor (19)

második tagjának várható értékét is. A sztring belsejében lévő keltő és eltüntető operátoroknak páronként ugyanazon az altéren kell hatniuk. Általánosságban írhatjuk, hogy

$$\langle \Psi^{\text{APSG}} | \chi_\mu^+ \chi_\nu^+ \chi_\sigma^- \chi_\lambda^- | \Psi^{\text{APSG}} \rangle = \sum_{(e<f) \in i} C_{ef}^i \sum_{(k<l) \in j} C_{kl}^j \sum_{(m<n) \in j} C_{mn}^j \sum_{(o<p) \in i} C_{op}^i \quad (26)$$

$$\langle vac | \chi_e^- \chi_f^- \chi_k^- \chi_l^- \chi_\mu^+ \chi_\nu^+ \chi_\sigma^- \chi_\lambda^- \chi_n^+ \chi_m^+ \chi_p^+ \chi_o^+ | vac \rangle.$$

Abban az esetben, ha $j = i$, azaz $\mu, \nu, \sigma, \lambda \in i$ akkor az új vákuum ugyanaz, mint a (21) egyenlet esetében volt, a fenti kifejezés pedig:

$$\langle \Psi^{\text{APSG}} | \chi_\mu^+ \chi_\nu^+ \chi_\sigma^- \chi_\lambda^- | \Psi^{\text{APSG}} \rangle = C_{\mu\nu}^i C_{\lambda\sigma}^i. \quad (27)$$

A teljes hullámfüggvény sztringben kössük ki az i -edik és a j -edik geminálhoz tartozó operátorok egymáshoz képesti sorrendjét, mint ahogy ezt a (26) egyenletben megtettük. Ekkor az egyik lehetőség, hogy $\mu, \lambda \in i$ és $\nu, \sigma \in j$, a másik pedig, hogy $\mu, \sigma \in i$ és $\nu, \lambda \in j$. Az erős ortogonalitás következtében azonban egyszerre csak az egyik feltétel teljesülhet. A kapott kifejezés végül:

$$\langle \Psi^{\text{APSG}} | \chi_\mu^+ \chi_\nu^+ \chi_\sigma^- \chi_\lambda^- | \Psi^{\text{APSG}} \rangle = P_{\mu\lambda}^i P_{\nu\sigma}^j - P_{\mu\sigma}^i P_{\nu\lambda}^j. \quad (28)$$

Mostmár tehát fel tudjuk írni, az energiát, azaz a Hamilton-operátor APSG hullámfüggvénnyel vett várható éretékét.

$$E = \sum_i \sum_{\mu\nu \in i} h_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\mu\nu\lambda\sigma \in i} [\mu\nu|\lambda\sigma] C_{\mu\nu}^i C_{\lambda\sigma}^i +$$

$$\frac{1}{2} \sum_{k \neq i} \left(\sum_{\mu\lambda \in i} \sum_{\nu\sigma \in k} [\mu\nu|\lambda\sigma] P_{\mu\lambda}^i P_{\nu\sigma}^k - \sum_{\mu\sigma \in i} \sum_{\nu\lambda \in k} [\mu\nu|\lambda\sigma] P_{\mu\sigma}^i P_{\nu\lambda}^k \right)$$

Ha ν és λ indexeket megcseréljük és bevezetjük a $[12||12]$ antiszimmetrizált kételektron integrált,

$$[12||12] = [12|12] - [12|21]$$

akkor az energiaképlet a következőképpen egyszerűsödik le:

$$E = \sum_i \sum_{\mu\nu \in i} h_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\mu\nu\lambda\sigma \in i} [\mu\nu|\lambda\sigma] C_{\mu\nu}^i C_{\lambda\sigma}^i +$$

$$\frac{1}{2} \sum_{k \neq i} \sum_{\mu\nu \in i} \sum_{\lambda\sigma \in k} [\mu\lambda||\nu\sigma] P_{\mu\nu}^i P_{\lambda\sigma}^k$$

2.4.2 Lokális Schrödinger-egyenlet

Megkaptuk tehát a fenti képlet szerint az APSG hullámfüggvény energiáját. Ebből kiindulva most keressük meg a geminál koeficienszeket meghatározó egyenletet. Ha a fenti energiaképlet C_{ij} -k szerinti deriváltját nullának tekintjük, megkaphatjuk minden geminál esetében az ún. lokális Schrödinger-egyenletet.

$$\hat{H}^i \psi_i = E^i \psi_i \quad (29)$$

$$\hat{H}^i = \sum_{\mu, \nu \in i} h_{\mu\nu}^{eff} \chi_{\mu}^+ \chi_{\nu}^- + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma \in i} [\mu\nu|\lambda\sigma] \chi_{\mu}^+ \chi_{\nu}^+ \chi_{\sigma}^- \chi_{\lambda}^- \quad (30)$$

Ahol \hat{H}^i az egyes geminálok generáló operátora, az abban szereplő $h_{\mu\nu}^{eff}$ pedig az effektív egyelektron integrált jelöli.

$$h_{\mu\nu}^{eff} = h_{\mu\nu} + \sum_{k \neq i} \sum_{\lambda, \sigma \in k} P_{\lambda\sigma}^k [\mu\lambda|\nu\sigma] \quad (31)$$

Ha most a (29) egyenletbe behelyettesítjük a geminálok (17) egyenlet szerinti alakját, és beszorzunk balról, akkor azt kapjuk

$$\sum_{m < n \in i} \langle vac | \chi_k^- \chi_l^- \hat{H}^i \chi_m^+ \chi_n^+ | vac \rangle C_{mn}^i = E^i \sum_{m < n \in i} C_{mn} \langle vac | \chi_k^- \chi_l^- \chi_m^+ \chi_n^+ | vac \rangle \quad (32)$$

$$\sum_{m < n \in i} H_{klmn}^i C_{mn} = E^i C_{kl}. \quad (33)$$

Az operátor sztringek kiértékelésével a következőket kapjuk.

$$\langle vac | \chi_k^- \chi_l^- \chi_{\mu}^+ \chi_{\nu}^- \chi_m^+ \chi_n^+ | vac \rangle = \delta_{kn} \delta_{lm} \delta_{m\nu} - \delta_{k\mu} \delta_{ln} \delta_{m\nu} - \delta_{km} \delta_{ln} \delta_{n\nu} + \delta_{lm} \delta_{k\mu} \delta_{n\nu}$$

$$\langle vac | \chi_k^- \chi_l^- \chi_{\mu}^+ \chi_{\nu}^+ \chi_{\sigma}^- \chi_{\lambda}^- \chi_m^+ \chi_n^+ | vac \rangle = [lk|mn] + [kl|nm] - [kl|mn] - [lk|nm] = 2[kl|mn]$$

A fenti eredményeket a H_{klmn}^i kifejezésbe helyettesítve,

$$H_{klmn}^i = h_{lm}^{eff} \delta_{kn} + h_{kn}^{eff} \delta_{lm} - h_{km}^{eff} \delta_{ln} - h_{ln}^{eff} \delta_{km} + [kl|mn]. \quad (34)$$

A koefficienseket a H mátrix diagonalizációjával kapjuk, annak sajátvektoraiként. Látszik, hogy ha most kl és mn indexeket felcseréljük akkor az egyenlet nem változik, hiszen a h^{eff} és az antiszimmetrizált kételektron integrál is szimmetrikus a felcserélésre nézve. Ezért a lokális Hamilton-operátor mátrixa is szimmetrikusnak tekinthető. Mivel a h^{eff} tagban az összes többi geminál koefficiens mátrixelemei is szerepelnek, ezért a probléma iteratív módon, kezdőértékek megválasztásával oldható meg.

A következő fejezetekben az UHF hullámfüggvénnyel foglalkozunk, ezután kimutatjuk a kapcsolatot az UHF és az APSG hullámfüggvény között. Végül erre alapozva keresünk alkalmas kezdő pályákat az UHF egyenletek iteratív megoldásához.

3. Fejezet

Az UHF és az APSG hullámfüggvény hasonlósága

A soron következő fejezetet a Löwdin-féle párosítási tétel megismertetésével kezdjük, majd ennek felhasználásával összefüggéseket vezetünk le az APSG és az UHF hullámfüggvények között. Ezen összefüggések alapján az APSG geminálók segítségével UHF kezdőpályákat próbálunk generálni.

3.1 A párosítási tétel

A (3) kifejezésben szereplő hullámfüggvényt, mint determinánst, sorainak vagy oszlopainak egymás közötti transzformációja nem változtatja meg. Ez a jól ismert következménye annak, hogy a betöltött altéren belül a molekulapályák szabadon forgatódhatnak anélkül, hogy a teljes több elektronos hullámfüggvényt megváltoztatnák. Azt csak a molekulapályák által kifizített tér határozza meg, ami egy unitér transzformációval nem változik. A hullámfüggvény gyakorlatilag ezen tulajdonságát használjuk ki, amikor a (4) kifejezés szerinti variáció után kapott egyenletet sajátérték problémává alakítjuk. A hullámfüggvény pályák forgatására vett invarianciája az energia invarianciáját is jelenti egyben, így az eljárás sok esetben alkalmazható, amikor például a hullámfüggvények alakját kémiai tapasztalatainkkal szeretnénk összevetni. Egyszerűen egy kvantumkémiai számolás eredményeként kapott molekulapályákat kémiai intuíciónk alapján adunk egymáshoz, az így kapott új pályákkal pedig kvalitatív következtetéseket fogalmazunk meg. A lokalizált pályák kémiában betöltött szerepének fontosságáról már volt szó az előző részben. Továbbá a jól ismert hibridizáció is gyakorlatilag a pályák unitér transzformációját jelenti, amikor például a szénatom esetében négy, térbeli alakját tekintve ekvivalens atompályát hozunk létre.

Hasonlóan egyszerű módon végezhető unitér transzformáció az UHF pályák között is. Azonban, ha a két ellentétes spinű altéren külön kezeljük a forgatásokat, mindkét altéren létezik egy egyedi, a többitől lényegesen eltérő transzformáció, aminek hasznosságát nem lehet elégszer hangsúlyozni. A párosítási tétel szerint [4] létezik olyan unitér transzformáció pár, amelyeket alkalmazva külön az alfa és külön a béta spinű molekulapályákra egy olyan készletet kapunk, amiben a különböző

spinhez tartozó pályák térbeli átfedése egy egy-egy értelmű függvény lesz. Bizonyításképpen induljunk ki ortonormált alfa (ϕ) és béta (ψ) térbeli pályákból:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (1)$$

Az interrelációs mátrix elemei ilyenkor felírhatók, mint:

$$\langle \phi_i | \psi_j \rangle = L_{ij}. \quad (2)$$

Tegyük fel, hogy az alfa és béta elektronok száma megegyezik, ekkor a betöltött pályák ("occ") száma is megegyezik a két spin esetében. A tétel pontosan azt mondja ki, hogyha felírjuk a transzformált pályákat, (ismétlődő indexre tekintsünk automatikus összegzést)

$$\langle \phi'_i | = \langle \phi_k | T_{ki} \quad (3)$$

$$| \psi'_j \rangle = R_{jl} | \psi_l \rangle \quad (4)$$

akkor ezek skalárszorzataiból felépített mátrix diagonális.

$$\langle \phi'_i | \psi'_j \rangle = \langle \phi_k | T_{ki} R_{jl} | \psi_l \rangle = \lambda_i \delta_{ij} \quad (5)$$

A kérdés az, melyek ezek a \mathbf{T} , illetve \mathbf{R} mátrixok, amik ezt a feltételt teljesítik. Az eljárás azonban igen egyszerűnek tűnik elsőre. Építsük fel a béta spinű betöltött pályák terére vetítő operátort,

$$\hat{P}_\beta = \sum_i^{\text{occ}} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \quad (6)$$

majd vegyük ennek az alfa spinű betöltött pályákkal számolt mátrixelemét:

$$Q_{kl} = \langle \phi_k | \hat{P}_\beta | \phi_l \rangle = \sum_i^{\text{occ}} \langle \phi_k | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \phi_l \rangle. \quad (7)$$

Ez a mátrix nyilvánvalóan hermitikus, hiszen a fenti egyenlet jobb oldalán mindkét skalárszorzat komplex konjugáltját véve, és a braketeket megcserélve megkapjuk a Q_{lk} mátrixelemet.

$$Q_{kl}^\dagger = Q_{lk}^* = (Q_{kl}^*)^* = Q_{kl} \quad (8)$$

Mivel hermitikus, sajátvektorainak bázisán diagonalizálható a (11) egyenlet alapján. Tegyük fel, hogy az új alfa pályák az eredeti alfa pályákból a sajátvektorok mátrixával történő transzformáció után kaphatók meg, ha a sajátvektorok oszloponként követik egymást a mátrixban:

$$| \phi'_i \rangle = \sum_k^{\text{occ}} U_{ki} | \phi_k \rangle.$$

Egy hermitikus operátor sajátértékegyenlete szerint:

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{U} = \mathbf{q}^d, \quad (9)$$

ahol az egyenlet jobb oldalán a \mathbf{Q} mátrix diagonális alakja szerepel. Ekkor a (6) egyenletben szereplő operátor mátrixrepresentációja az új bázison,

$$\langle \phi'_k | \hat{P}_\beta | \phi'_l \rangle = \sum_{m,n}^{occ} U_{km}^\dagger \langle \phi_m | \hat{P}_\beta | \phi_n \rangle U_{nl} = \sum_{m,n}^{occ} U_{km}^\dagger Q_{mn} U_{nl} = \lambda_k^2 \delta_{kl}$$

Ahol a λ_k^2 , mint sajátérték a (9) egyenlet alapján van definiálva. A (7) összefüggés szerint, az mindig négyzetszámok összege, így minden esetben pozitív.

Az új béta pályák pedig legyenek az alábbi módon előálltva:

$$|\psi'_i\rangle = \frac{1}{\lambda_i} \hat{P}_\beta |\phi'_i\rangle. \quad (10)$$

Ekkor ugyanis az interrelációs mátrixelem a következő:

$$\begin{aligned} \langle \phi'_i | \psi'_j \rangle &= \langle \phi'_i | \frac{1}{\lambda_i} \hat{P}_\beta | \phi'_j \rangle \\ \langle \phi'_i | \psi'_j \rangle &= \frac{1}{\lambda_i} \lambda_i^2 \delta_{ij} = \lambda_i \end{aligned} \quad (11)$$

Megkaptuk tehát azt a kitüntetett pályakészletet mind az alfa, mind a béta altéren, amelyek kölcsönös átfedése diagonális mátrixot eredményez. Magyarul minden alfa molekulapálya csak a hozzá tartozó béta molekulapályával ad nem bizonyosan nulla térbeli átfedést. Az egyedi unitér transzformáció az alfa pályák esetében az azok bázisán vett béta pályák terébe vetítő operátor mátrixának sajátvektorai mentén történik. A béta pályák esetében pedig a párosított pályák eredeti béta pályákkal történő sorbafejtésekor kapott koefficienseket a párosított alfa pályák és az eredeti béta pályák átfedései adják. A transzformáció valóban unitér jellegéről meggyőződhetünk, ha kiértékeljük a $\langle \phi'_i | \phi'_j \rangle$ és $\langle \psi'_i | \psi'_j \rangle$ skalárszorzatokat.

Azonban ahhoz, hogy a tételt alkalmazni is tudjuk, be kell vezetnünk a molekulapályák tetszőleges bázisfüggvényen való sorbafejtését, és meg kell vizsgálni a fentebb levezetett képletek hogyan alakulnak ilyen esetben. Először írjuk fel emlékeztetőképpen a (7) egyenletet még egyszer,

$$\langle \phi_k | \hat{P}_\beta | \phi_l \rangle = \sum_i^{occ} \langle \phi_k | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \phi_l \rangle.$$

majd bevezetve a molekulapályák bázisfüggvényekkel felírt alakját,

$$\begin{aligned} |\phi_l\rangle &= \sum_\delta C_{\delta,l} |\chi_\delta\rangle \\ \langle \psi_i | &= \sum_\lambda C_{\lambda,i}^* \langle \chi_\lambda |, \end{aligned}$$

azt kapjuk, hogy

$$\langle \phi_k | \hat{P}_\beta | \phi_l \rangle = \sum_{\lambda,\sigma,\gamma,\delta}^{occ} \underbrace{\sum_i C_{\lambda,i}^* C_{\sigma,i} C_{\gamma,k}^* C_{\delta,l}^*}_{P_{\lambda\sigma}} \underbrace{\langle \chi_\gamma | \chi_\sigma \rangle}_{S_{\gamma\sigma}} \underbrace{\langle \chi_\lambda | \chi_\delta \rangle}_{S_{\lambda\delta}} \quad (12)$$

$$= (\mathbf{C}^{\alpha\dagger} \mathbf{S} \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{S} \mathbf{C}^{\alpha})_{k,l},$$

ahol \mathbf{P}^{β} a béta sűrűségmátrix, \mathbf{S} a bázisfüggvények átfedési mátrixa, és \mathbf{C}^{α} pedig az alfa pályákhoz tartozó bázisfüggvények koefficienseit tartalmazza. Tehát a (12) egyenlet szerinti mátrixot kell diagonalizálnunk az alfa pályák transzformációs mátrixának megszerkeztéséhez. A párosított alfa pályákat úgy kaptuk:

$$|\phi'_i\rangle = \sum_k^{occ} U_{ki} |\phi_k\rangle.$$

$|\phi'_i\rangle$ bázisfüggvényeken való kifejtését behelyettesítve:

$$|\phi'_i\rangle = \underbrace{\sum_k^{occ} U_{ki} \sum_{\sigma} C_{\sigma k}}_{\mathbf{C} \mathbf{U}_{\sigma i}} |\chi_{\sigma}\rangle. \quad (13)$$

Ugyanakkor $|\phi'_i\rangle$ -t úgy is felírhatjuk, mint

$$|\phi'_i\rangle = \sum_{\sigma} C^{\alpha'}_{\sigma i} |\chi_{\sigma}\rangle. \quad (14)$$

Összevetve (13) és (14) egyenleteket, látszik, hogy a párosított pályához tartozó koefficiens mátrix:

$$\mathbf{C}^{\alpha'} = \mathbf{C}^{\alpha} \mathbf{U} \quad (15)$$

Most ugyanígy vezessük le, hogy hogyan kapjuk meg a $\mathbf{C}^{\beta'}$ -t a kezdeti béta koefficiens mátrixból. Írjuk fel tehát emlékeztetőül a párosított béta pályákat előállító egyenletet.

$$|\psi'_i\rangle = \frac{1}{\lambda_i} \hat{P}_{\beta} |\phi'_i\rangle$$

A bázisfüggvényeken való kifejtést behelyettesítve:

$$\frac{1}{\lambda_i} \hat{P}_{\beta} |\phi'_i\rangle = \frac{1}{\lambda_i} \sum_{\sigma\gamma} P_{\sigma\gamma}^{\beta} \sum_{\delta} C^{\alpha'}_{\delta i} \langle \chi_{\gamma} | \chi_{\delta} \rangle |\chi_{\sigma}\rangle$$

$$|\psi'_i\rangle = \frac{1}{\lambda_i} \sum_{\sigma} (\mathbf{P}^{\beta} \mathbf{S} \mathbf{C}^{\alpha'})_{\sigma i} |\chi_{\sigma}\rangle. \quad (16)$$

A $|\psi'_i\rangle$ párosított pályák is kifejezhetőek ugyanazon a bázison mint az eredeti pályák, de egy új koefficiens mátrix segítségével:

$$|\psi'_i\rangle = \sum_{\sigma} C^{\beta'}_{\sigma i} |\chi_{\sigma}\rangle. \quad (17)$$

Most a (16) és (17) egyenletek összevetve:

$$\mathbf{C}^{\beta'} = \frac{1}{\lambda} \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{S} \mathbf{C}^{\alpha'} \quad (18)$$

Ezzel tehát megkaptuk, hogy programozás szintjén a párosított pályákat milyen módon kell előállítani. Probléma akkor lép fel, amikor a (12) egyenlet eredményeként kapott mátrix diagonalizáció során a kapott λ_i^2 sajátértékek közül valamelyik majdnem, vagy teljesen nulla. Ekkor a normálás következményeként az új béta pályákhoz tartozó koefficiens értékek elszállhatnak. Ugyanakkor nem arról van szó, hogy ne lehetne minden alfa pályához párosítani egy béta pályát, egyszerűen csak ezzel a módszerrel a zéró átfedéssel rendelkező pároknál a béta függvények normáját nem tudjuk biztosítani. A fennmaradó pályák könnyen generálhatók, ha már megkaptuk az összes $\lambda_i \neq 0$ átfedéshez tartozó béta pályát. Az is könnyen belátható [4], hogy az így utólag generált pályákhoz csakis zéró λ tartozhat. A legegyszerűbb módja a hiányzó béta pályák generálásának, ha felépítjük azt a projektort ami a betöltött béta tér azon alterére vetít, amelyet a már megkapott béta párosított pályák nem feszítenek ki. Ennek a projektornak annyi nem nulla sajátértékhez tartozó sajátfüggvénye lesz, amennyi i -re $\lambda_i = 0$. Azaz az operátor a következő alakot veszi fel:

$$\hat{P}^\beta - \hat{P}^{\beta'} = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i\rangle\langle\psi_i| - \sum_j^{\lambda_j \neq 0} |\psi'_j\rangle\langle\psi'_j|. \quad (19)$$

Írjuk be a pályák bázisfüggvényeken sorbafejtett alakjait:

$$\hat{P}^\beta - \hat{P}^{\beta'} = \sum_{\sigma,\lambda} (P_{\sigma,\lambda}^\beta - P_{\sigma,\lambda}^{\beta'}) |\chi_\sigma\rangle\langle\chi_\lambda|. \quad (20)$$

Most szorozzunk be jobbról $|\chi_\gamma\rangle$ -val és vezessük be a $\mathbf{P}'' = \mathbf{P}^\beta - \mathbf{P}^{\beta'}$ összefüggést, azt kapjuk

$$(\hat{P}^\beta - \hat{P}^{\beta'}) |\chi_\gamma\rangle = \sum_\sigma (\mathbf{P}'' \mathbf{S})_{\sigma\gamma} |\chi_\sigma\rangle.$$

Ekkor ha a $\mathbf{P}'' \mathbf{S}$ mátrixot diagonalizáljuk, akkor sajátvektorai megadják a $\lambda_i = 0$ -hoz tartozó béta pályák bázisfüggvényeken vett koefficienseit.

3.2 UHF naturális pályák

Az előzőekben N elektronhoz olyan pályakészletet állítottunk elő, amiben a spinpályák majdnem teljesen ortogonálisak egymásra nézve, ez egyedül $N/2$ pár esetében nem teljesül. Ha most vesszük a párosított pályák plusz-mínusz kombinációját, illetve bevezetjük a $2 \cos \alpha$ és $2 \sin \alpha$ normáló tényezőket,

$$\begin{aligned} |\varphi_i^+\rangle &= (|\phi_i\rangle + |\psi_i\rangle) \frac{1}{2 \cos \alpha} \\ |\varphi_i^-\rangle &= (|\phi_i\rangle - |\psi_i\rangle) \frac{1}{2 \sin \alpha} \end{aligned} \quad (21)$$

ahol most elhagytuk a párosított pályák vesszővel megkülönböztetett jelölését,

$$\langle\phi_i|\psi_j\rangle = \lambda_i \delta_{i,j}$$

egy teljes ortogonális pályakészletet kapunk, ahol a vektorok az i -edik alfa-béta párból generált $|\varphi_i^+\rangle$ és $|\varphi_i^-\rangle$ természetes pályák. Azonban a természetes pályák, már nem spinpályák, betöltési számuk 0 és 2 között tetszőlegesen változhat. Visszafele gondolkodva a párosított pályákat ki lehet fejezni a (21) egyenletből,

$$\begin{aligned} |\phi_i\rangle &= \cos \alpha |\varphi_i^+\rangle + \sin \alpha |\varphi_i^-\rangle \\ |\psi_i\rangle &= \cos \alpha |\varphi_i^+\rangle - \sin \alpha |\varphi_i^-\rangle \end{aligned} \quad (22)$$

mint a természetes pályák kombinációja. Könnyen belátható,

$$\langle \phi_i | \psi_i \rangle = \cos(2\alpha)$$

hogy a korábban λ_i -ként definiált átfedések, most így írhatók fel. A $|\varphi_i^+\rangle$ és $|\varphi_i^-\rangle$ pályák valóban természetes jellegét is könnyű belátni, ha most a redukált, spinkoordináták nélküli sűrűségoperátort úgy írjuk fel, mint a párosított pályák terébe vetítő projektort (ezt megtehetjük a betöltött téren belüli szabad rotáció miatt, illetve az operátor felírható, mint külön az alfa és külön a béta téren értelmezett projektorok összege a spin koordináták szerinti kiintegrálás miatt), akkor

$$\hat{P}^\alpha + \hat{P}^\beta = \sum_l^{\text{occ}} |\phi_l\rangle \langle \phi_l| + \sum_k^{\text{occ}} |\psi_k\rangle \langle \psi_k|. \quad (23)$$

A természetes pályákat írjuk most a (21) szerinti alakban, és nézzük meg az operátor hatását, először $|\varphi_i^+\rangle$ -n:

$$\begin{aligned} & \left[\sum_l^{\text{occ}} |\phi_l\rangle \langle \phi_l| + \sum_l^{\text{occ}} |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \right] (|\phi_i\rangle + |\psi_i\rangle) \frac{1}{2 \cos \alpha} = \\ & \left[\sum_l |\phi_l\rangle \delta_{li} + \sum_k |\psi_k\rangle \lambda_i \delta_{ik} + \sum_l |\phi_l\rangle \lambda_i \delta_{li} + \sum_k |\psi_k\rangle \delta_{ik} \right] \frac{1}{2 \cos \alpha} = \\ & (1 + \lambda_i) (|\phi_i\rangle + |\psi_i\rangle) \frac{1}{2 \cos \alpha}. \end{aligned}$$

A $|\varphi_i^-\rangle$ -re való levezetés is hasonló, azt kapjuk tehát,

$$\begin{aligned} (\hat{P}^\alpha + \hat{P}^\beta) |\varphi_i^+\rangle &= (1 + \lambda_i) |\varphi_i^+\rangle \\ (\hat{P}^\alpha + \hat{P}^\beta) |\varphi_i^-\rangle &= (1 - \lambda_i) |\varphi_i^-\rangle \end{aligned} \quad (24)$$

hogy a természetes pályák a sűrűségoperátorok sajátvektorai, $(1 + \lambda_i)$, illetve $(1 - \lambda_i)$ sajátértékkel. A sajátértékek betöltési számokként értelmezhetők, hiszen a projektor a betöltött alterre vetít. Látható, hogy ugyanazon alfa-béta párból generált természetes pályák páronként kétszeresen betöltöttek.

$$\begin{aligned} n_i^+ &= (1 + \lambda_i) \\ n_i^- &= (1 - \lambda_i) \\ n_i^+ + n_i^- &= 2 \end{aligned}$$

Amit bizonyítani akartunk, a természetes pályák sajátvektorként ténylegesen a (23) egyenletben szereplő operátor diagonális mátrixreprezentációját eredményezik. Az is látható, hogy a térben teljesen átfedő, azaz RHF jellegű ellentétes spinű párosított pályákból, csak a plusszos kombináció fog nem nulla vektort eredményezni $n_i^+ = 2$ betöltési számmal. Érdekesképpen csak, ilyenkor hasonlóan, mint ahogy a $\lambda_i = 0$ esetben a hiányzó béta pályákat generáltuk, felépítjük a már előzőleg generált természetes pályák alterébe vetítő operátort (P), majd megkeressük az 1-P sajátvektorait. Egy másik módszerrel közvetlenül, a bázisfüggvényekkel azonos számú természetes pálya kapható meg. A (23) egyenletben szereplő projektor sajátvektorait kell csak egyszerűen megkeresni, mint ahogy láttuk a természetes pályák valóban sajátvektorok, ezért a két módszer ekvivalens.

3.3 Az UHF hullámfüggvény alakja párosított pályák felhasználásával

A dolgozat korábbi részében már említésre került, hogy mi is igazán a célunk. Az UHF és APSG hullámfüggvény alakjai között lévő hasonlóság felhasználásának segítségével próbálunk UHF kezdőpályákat gyártani. Ebben a részben vizsgáljuk meg, hogyan is kell ezt a hasonlóságot érteni, illetve hogyan kell eljárni kezdőpályák szerkeztésekor.

Párosított pályákat használva,

$$\langle \phi_i | \psi_j \rangle = \lambda_i \delta_{i,j}, \quad (25)$$

írjuk fel a (3) egyenletben szereplő hullámfüggvényt, azonban az antiszimmetrizáló operátor hatása még ne legyen kiértékelve.

$$\Psi^{\text{UHF}} = \hat{A}[\phi_1(1)\psi_1(2)\phi_2(3)\psi_2(4)\dots\phi_{\frac{N}{2}}(N-1)\psi_{\frac{N}{2}}(N)] \quad (26)$$

Az antiszimmetrizáló operátort írhatjuk,

$$\hat{A} = \hat{A}' \prod_{i=1}^{\frac{N}{2}} \hat{a}_i \quad (27)$$

mint az adott párokon belüli (\hat{a}_i) és a párok közötti (\hat{A}') antiszimmetrizálásért felelős tagok szorzata. Ekkor a (26) egyenlet szerinti hullámfüggvény:

$$\Psi^{\text{UHF}} = \hat{A}' \underbrace{\hat{a}_1 \phi_1(1)\psi_1(2)}_{\Phi_1} \underbrace{\hat{a}_2 \phi_2(3)\psi_2(4)}_{\Phi_2} \dots \underbrace{\hat{a}_{\frac{N}{2}} \phi_{\frac{N}{2}}(N-1)\psi_{\frac{N}{2}}(N)}_{\Phi_{\frac{N}{2}}}. \quad (28)$$

Az alfa-béta párok egymás után jönnek a felsorolásban, ily módon az UHF hullámfüggvény tekinthető az erősen ortogonális Φ_i geminálók antiszimmetrizált szorzatának. Így alakjában ugyanaz, mint a (10) egyenlet szerinti APSG hullámfüggvény. Az erős ortogonalitás a párosítási tétel felhasználásának következménye, hiszen a (25) egyenlet alapján a Φ_i geminálók mind kölcsönösen

kizáró alterekben laknak. A párosított pályák (22) egyenlet szerinti alakját behelyettesítve, és az antiszimmetrizáló operátor hatását kiértékelve:

$$\begin{aligned} \Phi_i = \hat{a}_i \left(\cos \alpha \varphi_i^+(1) + \sin \alpha \varphi_i^-(1) \right) \left(\cos \alpha \varphi_i^+(2) - \sin \alpha \varphi_i^-(2) \right) = \quad (29) \\ \left[\cos^2 \alpha \varphi_i^+(1) \varphi_i^+(2) - \sin^2 \alpha \varphi_i^-(1) \varphi_i^-(2) \right] \vartheta^1(\sigma_1, \sigma_2) + \\ \frac{\sin(2\alpha)}{2} \left[\varphi_i^-(1) \varphi_i^+(2) - \varphi_i^+(1) \varphi_i^-(2) \right] \vartheta^3(\sigma_1, \sigma_2). \end{aligned}$$

A (22) egyenlet szerinti UHF hullámfüggvény és a (10) egyenlet szerinti APSG hullámfüggvény közti különbség az, hogy míg előbbi esetben az azokat felépítő geminálok láthatóan kevert spinűek, addig az utóbbi esetben az APSG gemináljai tisztán szingletek. Azonban, ha a (12) egyenlet alapján, az APSG geminálok természetes alakját vesszük, egyszerű észrevenni az egyezést a (29) egyenlet eredményének szinglet tagjával. Az APSG geminál legyen kétdimenziós azaz,

$$\Phi_i^{\text{APSG}}(1, 2) = C_{i1} \theta_{i1}(1) \theta_{i1}(2) + C_{i2} \theta_{i2}(1) \theta_{i2}(2) \quad (30)$$

ahol θ_{ik} függvények az i -edik APSG geminálhoz tartozó természetes pályák. Az i -edik UHF geminál szinglet tagja,

$$\Phi_i^{\text{UHF}^1}(1, 2) = \cos^2 \alpha \varphi_i^+(1) \varphi_i^+(2) - \sin^2 \alpha \varphi_i^-(1) \varphi_i^-(2) \quad (31)$$

ahol most φ_i függvények az i -edik párosított pályapárhoz tartozó természetes pályák. A koefficiensek közti

$$\cos \alpha = \pm \sqrt{C_{i1}} \quad (32)$$

$$\sin \alpha = \pm \sqrt{-C_{i2}} \quad (33)$$

összefüggések a fenti egyenletek alapján láthatóak. Hozzá kell tenni, a fenti egyenletek szerint az APSG geminál koefficiensek normáját el kell rontani ahhoz, hogy azokat $\cos^2 \alpha$ -val és $\sin^2 \alpha$ -val tudjuk azonosítani, így most a négyzetösszegük helyett a normál összegüknek kell egyet adni. Továbbá a (33) lokális Schrödinger-egyenlet szinglet geminálok (12) egyenlet szerinti természetes alakját tekintve úgy írható fel az i -edik geminál esetében, mint

$$\begin{pmatrix} H_{11}^i & H_{12}^i \\ H_{21}^i & H_{22}^i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \end{pmatrix} = E^i \begin{pmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \end{pmatrix}. \quad (34)$$

A H^i mátrix hermitikusságát kihasználva, a koefficiensek megtalálása szimmetrikus mátrix sajátértékproblémájára vezethető vissza. A legkisebb sajátértékhez tartozó sajátvektor komponensei ellentétes előjelűek, így a (33) egyenletben szereplő gyök jel alatti mínusz nem jelent gondot.

Az alapgondolat az, hogy egy APSG geminál számolás eredményeképpen kapott koefficienseket, és természetes pályákat felhasználva a (22), (32) és (33) egyenletek alapján megalkotjuk a párosított pályákat, amikből felépül az a hullámfüggvény, ahonnan az iteráció elindulhat egy UHF számolás során. Többek között azért sem egy minimumhoz tartozó állapot pályáit kapjuk közvetlenül, mert a kevert spinű

UHF geminál triplet részét teljesen elhanyagoljuk. Tekintsük most a (29) egyenlet szinglet és triplet részt is tartalmazó gemináljának sűrűségmátrixát.

$$\begin{aligned} \Phi_i^{\text{UHF}}(r_1, r_2) = & [\cos^2 \alpha \varphi_i^+(1)\varphi_i^+(2) - \sin^2 \alpha \varphi_i^-(1)\varphi_i^-(2)] \vartheta^1(\sigma_1, \sigma_2) + \\ & \frac{\sin(2\alpha)}{2} [\varphi_i^-(1)\varphi_i^+(2) - \varphi_i^+(1)\varphi_i^-(2)] \vartheta^3(\sigma_1, \sigma_2). \end{aligned} \quad (35)$$

A spinkoordinátáktól mentes i -edik geminálhoz tartozó egydimenziós sűrűségfüggvény:

$$\rho(r_1) = 2 \int \Phi_i^{\text{UHF}}(r_1, r_2) \Phi_i^{\text{UHF}}(r_1, r_2) d_2 d\sigma_1 d\sigma_2.$$

Az integrál kiértékelésénél felhasználhatjuk a spinfüggvények ortonormáltságát, ezért a térbeli integrálokat csak azonos multiplicitású tagok szorzatára kell elvégeznünk.

$$\rho = [2 \cos^4 \alpha + 2 \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha] \varphi_i^+ \varphi_i^+ + [2 \sin^4 \alpha + 2 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha] \varphi_i^- \varphi_i^-.$$

Egyszerűsítve a $2 \cos^4 \alpha + 2 \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha = 2 \cos^2 \alpha$, és $2 \sin^4 \alpha + 2 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha = 2 \sin^2 \alpha$ kifejezésekkel, majd a sűrűségfüggvényt, mint operátort tekintve annak spektrális alakja:

$$\hat{\rho} = 2 \cos^2 \alpha |\varphi_i^+\rangle \langle \varphi_i^+| + 2 \sin^2 \alpha |\varphi_i^-\rangle \langle \varphi_i^-|.$$

A sűrűségmátrix tehát,

$$\mathbf{D}^{\text{UHF}} = 2 \begin{pmatrix} \cos^2 \alpha & 0 \\ 0 & \sin^2 \alpha \end{pmatrix}$$

Az APSG geminál sűrűségmátrixa a (13) alapján,

$$\mathbf{D}^{\text{APSG}} = 2 \begin{pmatrix} C_{i1}^2 & 0 \\ 0 & C_{i2}^2 \end{pmatrix},$$

Látható, hogy mindkét esetben a diagonális elemek összege 2-t eredményez. Ha most az UHF sűrűségmátrix esetében csak szinglet részt tekintenénk a kettes szorzófaktor eltűnne, és az átlóelemek összege nem adná meg a geminálon valójában elhelyezkedő elektronok számát. A sűrűségmátrixok alapján való azonosítás a következő összefüggésekre vezet:

$$\cos \alpha = \pm C_{i1} \quad (36)$$

$$\sin \alpha = \pm C_{i2}. \quad (37)$$

A koefficienseket tehát többféleképpen is előállíthatjuk, hogy azokból a (22) egyenlet alapján megszerkesszük az UHF kezdőpályaként szolgáló párosított pályákat. Eddig azonban végig feltettük, hogy az UHF és APSG természetes pályák készlet azonos, ami nem, vagy nem feltétlenül igaz. Továbbá célunk az lenne, hogy geminál pályaoptimalás nélkül kapjunk egy UHF kezdőpályák előállítására alkalmas módszert. Így a pályák, melyeket a koefficiensek segítségével transzformálunk

UHF kezdőpályákká általunk választhatottak. Tehát valójában az nem igaz, hogy a kezdőpályák generálása során párosított pályákat állítunk elő, hiszen maguk a transzformálandó pályák sem naturálisak, de mégis a lokális Schrödinger-egyenletek megoldásait az egyes geminálok naturális alakjában keressük. Továbbá sokszor nem egyértelmű, hogy pontosan hogyan válasszuk ki a két dimenziós geminálok altereit, akár egy algoritmus áll mögötte akár kézzel mi magunk próbáljuk az altereket pályáit megválasztani. A geminálok lokalizált jellegéről már volt szó, így a lokalizált pályákon való kifejtésük gyakran alkalmazott módszer. Az ún. Boys-féle lokalizált pályák úgy állíthatók elő, hogy a koordináta operátor a betöltött tér különböző pályáival vett várható értékeinek (az adott pálya centroidja) különbségét maximalizáljuk. Egyszerű eljárás, ha ezt a virtuális térre is alkalmazva a betöltött térből egy adott lokalizált pályához a hozzá legközelebbi centroidtal rendelkező virtuális lokalizált pályát választjuk ki. Sokszor viszont csak lokalizálás nélkül, egy előzetesen lefutott RHF számolás kanonikus pályáit használjuk fel a geminálok kifejtésére. Általánosságban a kiválasztott pályák lennének azok, melyekre a kétszeresen betöltöttség nem igaz, azaz naturális pálya jellegűek 0 és 2 közötti betöltési számmal. A módszer alkalmazhatóságának egy jó ellenőrzése, ha megvizsgáljuk az UHF naturális pályák és a geminálokat felépítő pályák hasonlóságát.

4. Fejezet

Konkrét számolások egyes molekulákra

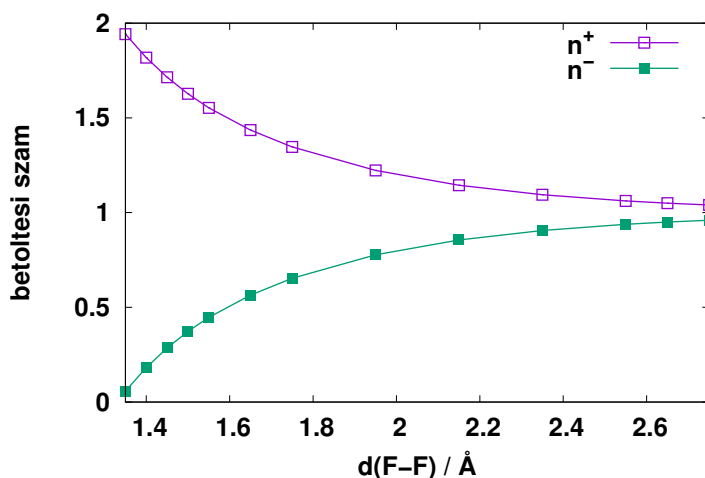
Az előző fejezetekben papíron kidolgoztunk egy lehetséges módszert UHF kezdőpályák generálására. Azonban, amíg az nincs tesztelve, korántsem biztos, hogy kémiai rendszerekre sikerrel alkalmazható. A korábbiakban említettük, hogy a geminál alterek kiválasztása nem mindig magától értetődő, éppen ezért első pár példaként olyan molekulákat választottunk, amelyek esetében ez nem annyira problémás feladat. Ez a három egyszerű példa a F_2 molekula, a Li_2 dimer, valamint a két hidrogén molekula együtteséből álló H_4 rendszer. Folyamatban van egy kihívást jelentő eset tanulmányozása is, a nitrobenzol molekula. Tóth és Pulay cikkéből [1] kiderül, hogy a Hesse-mátrix ebben az esetben két negatív sajátértékkel is rendelkezik. Azt is megmutatják, hogy amikor csak az egyik sajátvektort vesszük figyelembe az RHF pályák forgatásához, az így kapott UHF energia nyeregponthoz tartozik. Ugyanis mindkét sajátvektor mentén történő forgatás szögének függvényében az UHF energia felület minimuma nem a tengelyek mentén van. A minimumot általánosságban igen nehezen lehet megtalálni, de Tóth és Pulay nemrég kidolgozott módszerével az abszolút minimum megkapható.

A korábban bemutatott módszerünket tekintve, nem a két negatív Hesse-mátrix sajátérték jelenti a nehézséget (pl. a nitrobenzol esetén), hanem geminál alterek kiválasztására. Ezidáig ebben a példában csak a nyeregponthoz sikerült eljutni az általunk javasolt módon. A stúdiumot jelenleg is folytatjuk, igyekszünk receptszerű megoldást találni. Ha ez sikerülne, akkor módszerünk alternatívája lehetne a Hesse-mátrix sajátvektorainak keresésén alapuló algoritmusnak. A következőkben a három egyszerű példán kapott eredményeket összegezzük.

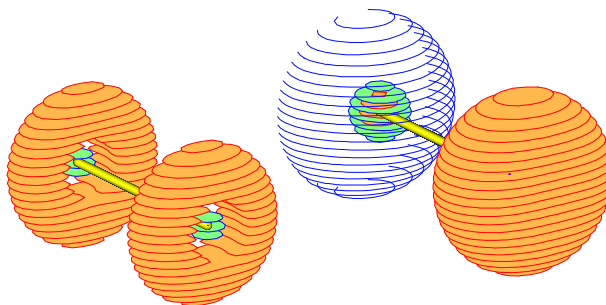
4.1 UHF megoldás keresése a F_2 molekula esetében

A szokásos felírásban két fluoratom között egy egyszeres kovalens kötés jön létre. Ennek hosszát növelve az UHF megoldás egy ponton megjelenik, majd egyre nagyobb különbséget kapunk az UHF és az RHF energia között. Ebből adódóan az UHF megoldást is könnyebb elérni, amikor a molekula két atomja egyre jobban

távolodik egymástól. Módszerünkkel kis kötéstávolságoknál próbáltunk az RHF-hez képest alacsonyabb energiába konvergáló UHF futást produlálni. Egyetlen kétdimenziós geminált felépítve, a σ betöltött molekulapályához a σ^* virtuális pályát keverjük. A többi kétszeresen betöltött molekulapályát pedig egydimenziós geminálként kezelve építjük fel az APSG hullámfüggvényt. A számoláshoz a polarizációs és diffúz függvényeket is tartalmazó 6-311G** báziskészletet használtuk. Az UHF természetes pályák közül 0.02 és 1.98 közötti betöltési számmal rendelkezők betöltéseit ábrázolva az UHF megoldás megjelenéséről, és a disszociációs limit eléréséről kaphatunk információt a kötéstávolság függvényében. A fluor esetében a fenti kritériumnak egyetlen tört betöltési számú pályapár felel meg. Az 1. ábra alapján az UHF megoldás 1.35 Å körül már létezik, a teljesen disszociált állapot pedig megközelítőleg 2.8 Å -nél érjük el. Itt a párosított pályák átfedései között egyetlen nulla lesz, mivel azok már lokalizálódtak egyik vagy másik fluor atomra. A fluor molekula UHF megoldásait és természetes betöltéseit, már korábban Pulay is vizsgálta [5] cikkében. Az UHF természetes betöltéseket feltüntető ábrán látszik, hogy az jelentősen eltér az 1. ábrán látható görbealaktól. A fejlettebb módszerekhez tartozó görbe viszont hasonló lefutású. Ennek alapján arra lehet következtetni, hogy az általuk végzett számolás során az UHF futás nem a globális minimumhoz konvergált.



1 ábra: UHF természetes pálya betöltési számok a kötéstávolság függvényében.



2 ábra: A tört betöltésű UHF természetes pályák 1.35 \AA kötéstávolságnál.

4.2 Li_2 dimer

A lítium dimer esetén a könnyű utat választva, az UHF megoldásokat csak reprodukálni szerettük volna egy korábbi cikk alapján [6]. Ezért a báziskészletet (6-311G) és a geometriát (2.673 \AA) is azonosnak választottuk. Egyetlen geminált választottunk kétdimenziósnak, amit a többivel együtt kanonikus pályákon fejtettünk ki. A referenciában közölt három eltérő energiájú UHF megoldás a különböző virtuálisok σ betöltött pályához történő keveredése miatt alakul ki. Alsóindexként jelölve az éppen felhasznált virtuális pálya típusát, az energia értékek a következők.

$$\begin{aligned} E_{\pi} &= -14.870254 E_h \\ E_{\pi} &= -14.870254 E_h \\ E_{\sigma} &= -14.870195 E_h \end{aligned}$$

Ahol a π és a σ pályák sorrendben a legalacsonyabb energiájú virtuális pályák. A π virtuális azonban degenerált, így nem meglepő a degenerált UHF megoldások megjelenése sem. A kapott energiák teljes egyezésben vannak a [6] cikkben feltüntetett értékekkel.

4.3 A H_4 molekula

Két H_2 molekula által alkotott rendszer esetében többféle geometriát is el tudunk képzelni. Tekintsük most azt az esetet, amikor az elrendezés téglalapszerű azaz a két hidrogén molekula atomjai közti távolság legyen páronként megegyező, de valamivel nagyobb, mint a molekulán belüli kötéstávolság. Belátható, hogy ilyenkor a spinek térbeli elhelyezkedésének függvényében két különböző energiájú UHF megoldás is létezik. Ehhez írjuk fel az UHF hullámfüggvény párosított pályákkal kifejezett alakját.

$$\Psi_{\text{UHF}}(r_1, r_2, r_3, r_4) = \hat{A} \left[\phi_1^\alpha(r_1) \psi_1^\beta(r_2) \phi_2^\alpha(r_3) \psi_2^\beta(r_4) \right] \quad (1)$$

Ugyanakkor megtehetem, hogy ϕ_2 és ψ_2 spinjét megcserélem, ekkor egy másik hullámfüggvényt kapok. Érdemes megjegyezni, hogy a párosítási tételt ez a kiosztás is kielégíti.

$$\Psi'_{\text{UHF}}(r_1, r_2, r_3, r_4) = \hat{A} \left[\phi_1^\alpha(r_1) \psi_1^\beta(r_2) \phi_2^\beta(r_3) \psi_2^\alpha(r_4) \right] \quad (2)$$

A két hullámfüggvény különböző energiájú UHF megoldáshoz tartozik. Továbbá a rendszer szimmetriája miatt mindkét fenti megoldás többféle altérkiosztással felírható. Ezeket próbáljuk meg előállítani az előzőekben ismertett módszer segítségével.

4.3.1 Két ekvivalens geminál esete

Ha most a H_2 molekulákhoz egy-egy kétdimenziós geminált rendelünk, akkor egy geminál alterét csak a két egymáshoz közel helyezkedő hidrogén atompályái feszítik ki. A két geminál ilyenkor láthatóan szimmetrikus. Megkülönböztetni őket tehát csak altereik alapján tudjuk, hiszen az egyes koefficienseik páronként megegyeznek. A geminálok továbbá erősen ortogonálisak, ha a molekulák közti atompályák átfedések nullának tekinthetők.¹

Gondoljunk most az UHF (1) egyenlet szerinti hullámfüggvényében szereplő Φ_1 és Φ_2 geminálokra. A teljes hullámfüggvény felírható, mint ezek antiszimmetrizált szorzata.

$$\Psi_{\text{UHF}}(r_1, r_2, r_3, r_4) = \hat{A} [\Phi_1(r_1, r_2) \Phi_2(r_3, r_4)]$$

A (2) egyenlet szerinti Ψ' hullámfüggvény geminál alakja:

$$\Psi'_{\text{UHF}}(r_1, r_2, r_3, r_4) = \hat{A} [\Xi_1(r_1, r_2) \Xi_2(r_3, r_4)]$$

Tekintsük az első esetet, ekkor a geminálok felépítő párosított pályák természetes alakjai a következők.

$$\phi_1^\alpha = \cos \alpha \varphi_1 + \sin \alpha \varphi_2 \quad \psi_1^\beta = \cos \alpha \varphi_1 - \sin \alpha \varphi_2 \quad (3)$$

$$\phi_2^\alpha = \cos \alpha \varphi_3 + \sin \alpha \varphi_4 \quad \psi_2^\beta = \cos \alpha \varphi_3 - \sin \alpha \varphi_4$$

Itt ϕ_1 és ψ_1 alatt az egyik H_2 molekula alfa és béta pályáját értjük, míg ϕ_2 és ψ_2 egyenként a másik hidrogén molekulához tartozó pályákat jelöli. A φ_i -k pedig a teljes H_4 rendszer természetes pályái. A geminálok ekvivalensségét ott használtuk ki, hogy mindkét molekula esetében ugyanazzal a szöggel forgatjuk el a természetes pályákat. Szintén két ekvivalens geminál következménye, hogy

$$\begin{aligned} n_1 &= n_3 \\ n_2 &= n_4 \end{aligned}$$

¹Az egyszerűség kedvéért gondolkozunk így ebben a fejezetben. A megoldás egyszerűen kiterjeszhető a kölcsönható H_2 molekulák esetére, ehhez elegendő egy Löwdin-ortogonalizált bázisra áttérni.

azaz a természetes betöltési számok páronként egyenlők. Az alfa-béta átfedések a fenti esetben:

$$\langle \phi_1 | \psi_1 \rangle = \langle \phi_2 | \psi_2 \rangle = \cos(2\alpha) \quad (4)$$

$$\langle \phi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \psi_1 \rangle = 0.$$

Külön az alfa és külön a béta pályák pedig természetesen ortonormáltak.

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

A természetes pályákat megkaphatjuk a (21) egyenlet szerint.

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{2 \cos \alpha} (\phi_1 + \psi_1) & \varphi_2 &= \frac{1}{2 \sin \alpha} (\phi_1 - \psi_1) \\ \varphi_3 &= \frac{1}{2 \cos \alpha} (\phi_2 + \psi_2) & \varphi_4 &= \frac{1}{2 \sin \alpha} (\phi_2 - \psi_2) \end{aligned}$$

Állítsunk elő most új párosított pályákat az eredeti, azonos spinű pályák plusz-mínusz kombinációjával (ortogonális pályákról lévén szó ez unitér transzformációt jelent).

$$\phi'_1 = (\phi_1 + \phi_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \phi'_2 = (\phi_1 - \phi_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (5)$$

$$\psi'_1 = (\psi_1 + \psi_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \psi'_2 = (\psi_1 - \psi_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

A (4) egyenletek alapján az új párosított pályák átfedéseit kiértékelve,

$$\langle \phi'_1 | \psi'_1 \rangle = \langle \phi'_2 | \psi'_2 \rangle = \cos(2\alpha) \quad (6)$$

$$\langle \phi'_1 | \psi'_2 \rangle = \langle \phi'_2 | \psi'_1 \rangle = 0.$$

látszik, hogy a transzformáció valóban unitér jellegű volt. A transzformált párosított pályákból is generálhatók természetes pályák a szokásos módon.

$$\varphi'_1 = \frac{1}{2 \cos \alpha} (\phi'_1 + \psi'_1) \quad \varphi'_2 = \frac{1}{2 \sin \alpha} (\phi'_1 - \psi'_1) \quad (7)$$

$$\varphi'_3 = \frac{1}{2 \cos \alpha} (\phi'_2 + \psi'_2) \quad \varphi'_4 = \frac{1}{2 \sin \alpha} (\phi'_2 - \psi'_2)$$

A (5) egyenletek alapján kiértékelve az egyes tagokat, az új természetes pályákat felírhatjuk, mint az eredetiek kombinációja.

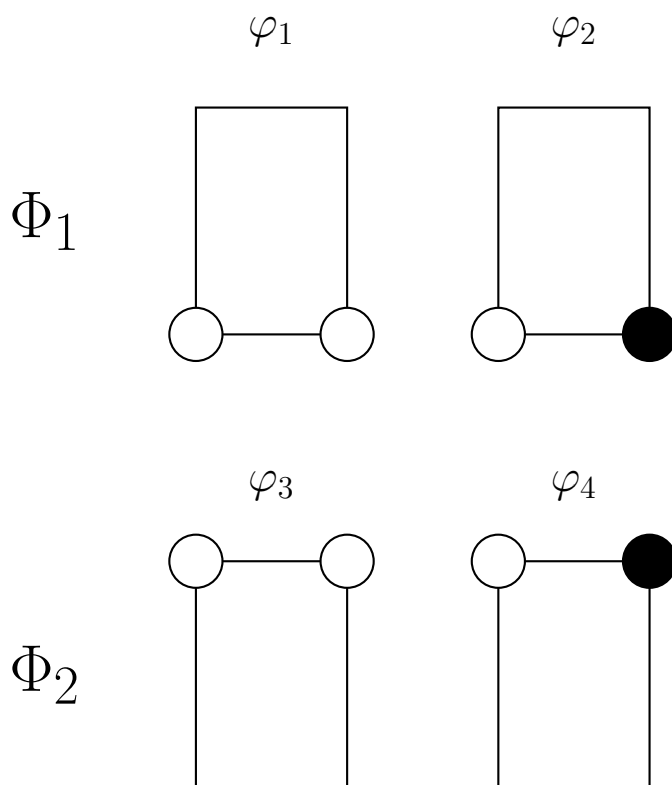
$$\begin{aligned} \varphi'_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_3) \\ \varphi'_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2 + \varphi_4) \\ \varphi'_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_3) \\ \varphi'_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2 - \varphi_4) \end{aligned}$$

Megjegyezhető, hogy a betöltési számok invariánsak az unitér transzformációra, azaz

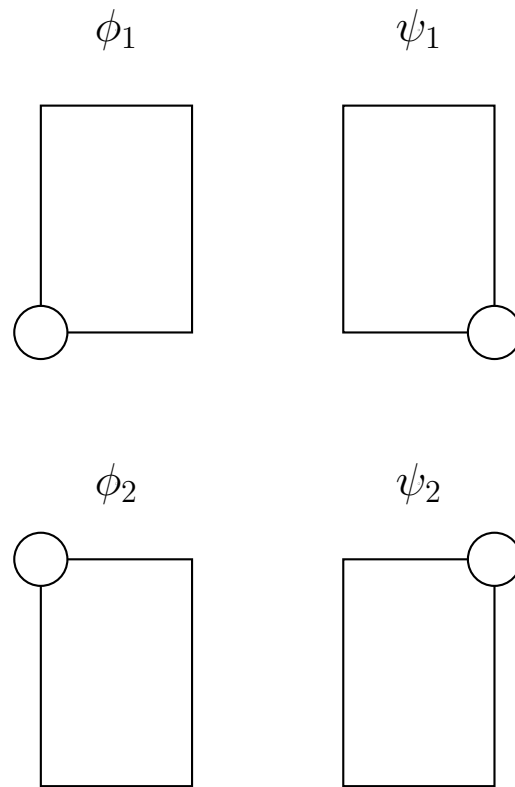
$$n_1 = n'_1 = n'_3 \quad \text{és} \quad n_2 = n'_2 = n'_4.$$

Azt kaptuk tehát, hogy két ekvivalens geminál esetén szükségszerűen létezik két egyenrangú párosított, illetve természetes pályakészlet is. Következtetésképp megjegyezhetjük, hogy amennyiben a vizsgált molekulánk és a geminál kiosztás is szimmetrikus, azaz van két vagy több ekvivalens geminál, akkor egyetlen párosított vagy természetes pályakészlet sincs kitüntetve, hiszen azok unitér transzformációival ekvivalens pályákat kaphatunk. Amikor nincsenek ekvivalens geminálok, az unitér transzformáció dimenziója egyre redukálódik, így nincsenek ekvivalens megoldások sem.

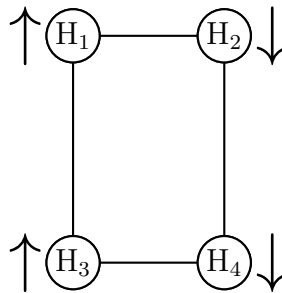
A H_4 molekula esetében a minimális bázis a négy hidrogén atomon centrált $1s$ atompályát jelenti. A következőkben ábrákon illusztráljuk a pályák forgatási szabadságának következményét. Az ábrákon az $1s$ pályát pozitív előjellel üres körként, míg negatív előjellel teli körként jelöltük. Induljunk ki elsőként lokalizált altérkiosztásból, amikor a két geminál az 3 ábrán láthatóan van elhelyezve. Most (3) egyenletek alapján, az ábrákon összeg-különbség képzéssel állítsuk elő a párosított pályákat. Ezt mutatja a 4 ábra. Az elektronok elhelyezkedését ez esetben, a spineket feltüntető a 5 ábra szerint tudjuk ábrázolni.



3 ábra: A Φ_i geminálok a lokalizált φ_i természetes pályákon történő altérkiosztása H_4 molekula esetében.

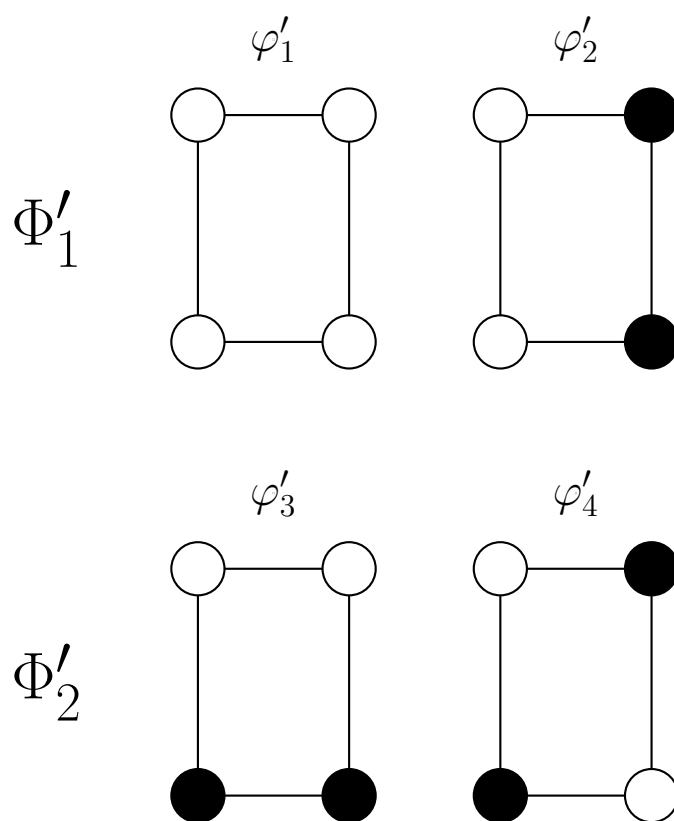


4 ábra: A ϕ_i alfa és ψ_i béta párosított pályák lokalizált elrendeződése.

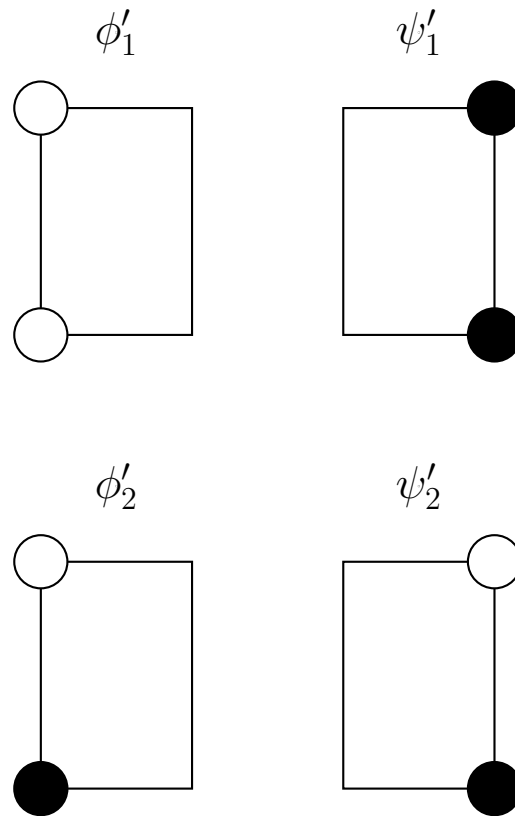
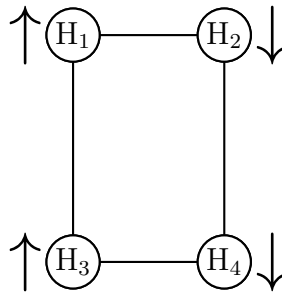


5 ábra: Az alfa (\uparrow) és béta (\downarrow) spinek lokális elhelyezkedése a H_4 molekula atomjain, a Ψ hullámfüggvényt tekintve és lokalizált altérkiosztás esetén

Jól látszik, hogy a hidrogén molekulák szimmetrikus spin elrendeződéssel helyezkednek el egymás mellett. A természetes, valamint a párosított pályák pedig láthatóan lokalizált jellegűek. Most (5) és (7) egyenletek alapján, megint csak kvalitatíven, végezzük el ezen pályák transzformációit. Az új altér kiosztást a 6 ábra mutatja. A párosított pályákat az 7 ábrán, az atomokon lévő spineket pedig a 8 ábrán jelöltük.



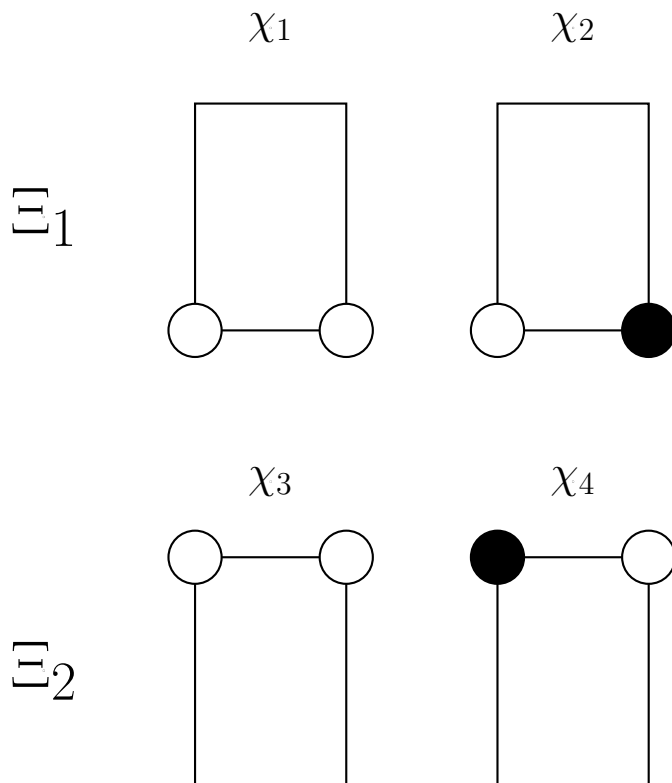
6 ábra: A Φ geminálók a φ' kanonikus természetes pályákon történő altérkiosztása.

7 ábra: A ϕ' alfa és ψ' béta párosított pályák kanonikus elrendeződése.8 ábra: Az alfa (\uparrow) és béta (\downarrow) spinek lokális elhelyezkedése a H_4 molekula atomjain, a Ψ hullámfüggvényt tekintve és kanonikus altérkiosztás esetén. Az UHF energia: $E = -1.928688 E_h$.

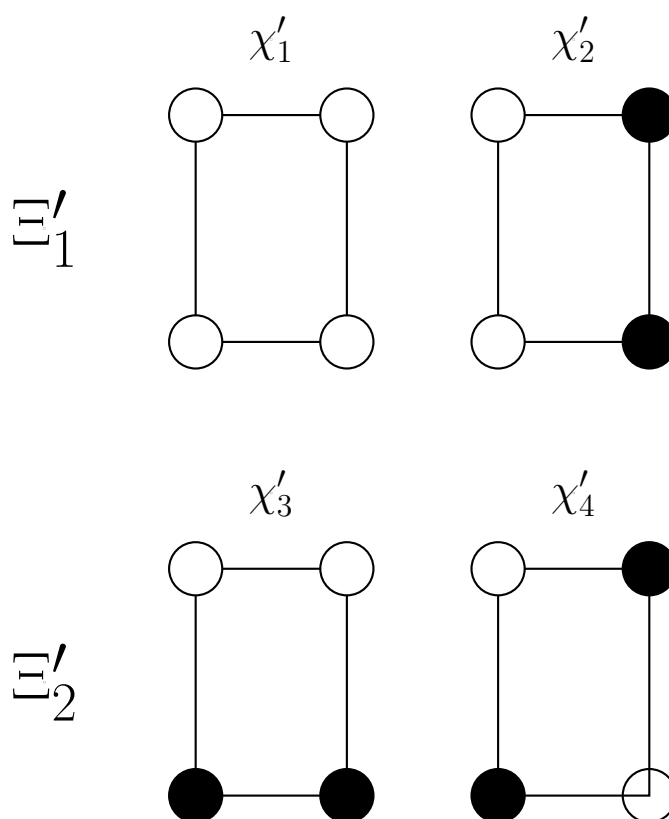
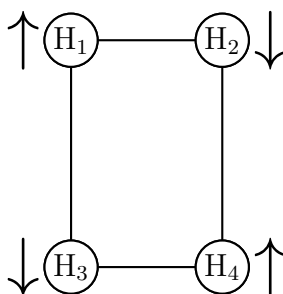
Megfigyelhető, hogy a pályák transzformálása következtében az altérkiosztás kanonikus jellegűvé vált. Továbbá a párosított pályák is már több atomon centrálódnak. A spinek elrendeződését feltüntető 5 és 8 ábra egyezése alapján láthatjuk, hogy a lokalizált altérkiosztás ezen formájával létezik egy ekvivalens, kanonikus pályákon történő szerkesztése az UHF hullámfüggvénynek. A teljes hullámfüggvény is invariáns a pályák unitér transzformációjára, ennek következménye jelen esetben a lokális és kanonikus altérkiosztás közti azonosság.

4.3.2 Különböző energiájú UHF minimumok

Korábban említettük, hogy az UHF hullámfüggvény kétféleképpen, (1) és (2) egyenletek szerint is felírható. Tekintsünk most egy általános esetet. A szokásos, párosított pályák előállítására alkalmazott (21) egyenlet szerint az α szög előjelének megváltoztatásakor azok ugyanazon, de ellentétes spinű térbeli pályákat generálják. A teljes hullámfüggvény azonban nem változik a spinek felcserélésére, ha azt az összes elektronra elvégezzük. Az α szög függvényében tehát minden geminálra nézve két degenerált megoldást kapunk. A H_4 molekula példájánál maradván azonban megtehetjük, hogy a két geminál esetében az α szöget ellentétes előjellel vesszük. A (3) egyenlet alapján könnyen látható, hogy ekkor ϕ_2 és ψ_2 szerepet cserél, ezzel tehát a (2) szerinti hullámfüggvényt kapjuk. Ebben az esetben is létezik egy ún. lokális és egy kanonikus geminál altérkiosztás, és az ehhez tartozó pályák itt is egymás unitér transzformáltjai. Most a rövidség kedvéért csak az altérkiosztásokat (9 és 10 ábra), és az egyes hidrogén atomokhoz rendelhető spineket (11 ábra) mutatjuk be. A Ψ hullámfüggvény szerinti UHF megoldás energiája: $E = -1.928688 E_h$, míg a Ψ' állapothoz tartozó energia: $E' = -1.931966 E_h$ a minimális bázison. Megjegyezhetjük, hogy nagyobb bázison, de hasonló energiakülönbségekről számolt be Pulay [1] cikkében. Az energiabeli különbség kvalitatív módon magyarázható, ha arra gondolunk, hogy a két ellentétes spinű elektron, az ábra alapján a téglalap hosszanti oldala mentén egy gyenge kémiai kötést eredményez. A H_2 molekulákon belüli kötések ezzel gyengülnek, így egyfajta delokalizált elektronszerkezet jöhet létre, ami például a négyzetes geometria határesetében négy ekvivalens kötést eredményezne.



9 ábra: A Ξ geminálok a χ lokalizált természetes pályákon történő altérkiosztása H_4 molekula esetében.

10 ábra: A E' geminálok a χ' kanonikus természetes pályákon történő altérkiosztása.11 ábra: Az alfa (\uparrow) és béta (\downarrow) spinek lokális elhelyezkedése a H_4 molekula atomjain a Ψ' hullámfüggvényt tekintve. Az UHF energia: $E' = -1.931966 E_h$.

5. Fejezet

Összefoglaló

A dolgozatban arra törekedtünk, hogy az UHF egyenletek megoldásához alkalmas kezdőpályákat generáljunk olyan esetekben, amikor az UHF globális minimum megkeresése problémás. Ezt szem előtt tartva ismerkedtünk meg a geminál alapú hullámfüggvények tulajdonságaival, majd azokat felhasználva kvantitatív összefüggéseket vezettünk le. Beláttuk, hogy az UHF hullámfüggvény erősen ortogonális kételektron függvény egységekből áll, így más geminál alapú hullámfüggvénnyel is kapcsolatba hozható. A hasonlóságot erősen ortogonális geminálokból felépülő, APSG hullámfüggvénnyel mutattuk ki. A különbség abban áll, hogy az APSG szinglet egységek antiszimmetrizált szorzata, az UHF hullámfüggvény gemináljai viszont kevert spinűek.

Az APSG és az UHF módszerek között sűrűségmátrixok és hullámfüggvények azonosításával is tudunk összefüggést teremteni. A drága APSG pályaoptimálást elhagyva ezek az összefüggések alkalmasak arra, hogy az UHF egyenletek iterációs megoldásához kezdőpályákat generáljunk. A módszer az általunk választott kanonikus vagy lokalizált RHF pályák UHF kezdőpályákká való forgatásához keresi meg a szükséges koeficienseket. Ezeket a választott pályapárokból épített geminál lokális Schrödinger-egyenletének megoldásából kapjuk meg.

Az eddigiekben vizsgált molekulák ugyan nem tekinthetők igazán bonyolult eseteknek, mégis megfelelő kezdőértékek nélkül az iterációs eljárások nem feltétlenül vezetnek sikerre. Az eredményeinkről elmondhatjuk, hogy a konvergenciát minden esetben kevés lépésben értük el. Továbbá, azokban az esetekben, amikor az irodalomban több UHF megoldást publikáltak, a különböző energiájú minimumokat mi is megtaláltuk.

Egy különösen érdekes példa a téglalap elrendezésű H_4 molekula. Itt lokalizált és kanonikus pályák egyaránt tekinthetők naturális pályákként. Ebből adódóan a geminál altérkiosztás ilyen értelmű változtatása nem feltétlenül hoz energiában új megoldást. A rendszer hullámfüggvénye azonban két nem ekvivalens módon is felírható, ezért két, energiában eltérő megoldás is létezik. A kanonikus altérkiosztást mutató ábrákból látszik, hogy a különböző megoldások megkaphatók egyszerűen a két betöltött pályához keveredő virtuálisok cseréjével. Első ránézésre azonban nem nyilvánvaló, hogy ez végeredményben az egyik hidrogén molekulán belül, az atomokon lokalizálódó spinek felcserélését jelenti.

További célként megfogalmazhatjuk, hogy az altérkiosztás automatizálását sz-

eretnénk elérni bonyolultabb esetekben. Említettük már, hogy jelen pillanatban a nitrobenzol molekulán végzünk számolásokat. Egyik esetben egy mély energiájú, de térbeli szimmetria sértő megoldást kaptunk. Így a kapott pályákat ezután irreducibilis reprezentációkká transzformálva próbáltunk UHF megoldást keresni, azonban nem jártunk sikerrel. Visszakaptuk azt a nyeregponthoz tartozó energia értéket, amit a [1] cikk alapján a Hesse-mátrix csupán egyik sajátvektora mentén történő pályaforgatásokkal lehet elérni. Korábban már említettük, hogy a globális minimumot csak mindkét negatív sajátértékhez tartozó sajátvektor együttes figyelembe vételekor tudjuk elérni, így a mi módszerünket tekintve további megfontolásokra van szükség.

Itt szereték hálás köszönetet mondani témavezetőimnek, Szabados Ágnesnek és Surján Péternek a rengeteg segítségért, amit kaptam a dolgozat elkészítése és a téma kidolgozása során.

Irodalomjegyzék

- [1] Zs. Tóth and P. Pulay. Finding symmetry breaking hartree-fock solutions: The case of triplet instability. *The Journal of Chemical Physics*, 145, 2016.
- [2] P. R. Surján. *Topics in current chemistry*, 203:63–88, 1999.
- [3] P. R. Surján. *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1989.
- [4] I. Mayer. *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*. Kluwer, New York, 2003.
- [5] Sebastian Keller, Katharina Boguslawski, Tomasz Janowski, Markus Reiher, and Peter Pulay. Selection of active spaces for multiconfigurational wavefunctions. *The Journal of Chemical Physics*, 142, 2015.
- [6] Peter. Pulay and Rui Feng. Liu. Methods for finding unrestricted hartree-fock solutions and multiple solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 94:5548–5551, 1990.